有機水銀化合物の薄層クロマトグラフィー

滝谷 昭司, 石倉 俊治, 長尾 善光 (東京理科大学薬学部*)

Thin-layer Chromatography of Organic Mercury Compounds

Shoji Takitani, Shunji Ishikura, Yoshimitsu Nagao

(Faculty of Pharmacy, Tokyo College of Science*)

Separative identification of ten kinds of organic mercury compounds with thin-layer chromatography was investigated.

The thin layers prepared with purified silica gel containing 20% and 5% of soluble starch gave good results for this purpose by using with benzene and benzene-petr. benzin (5 : 1) as developer respectively. Further, the relationship of R_f values and chemical structures were discussed.

(Received April 16, 1964)

薄層クロマトグラフィーによる農薬の分析としては、すでに有機塩素化合物^{1)~3)}や有機リン化合物^{1), 4)}については報告されているが有機水銀化合物に関してはペーパークロマトグラフィーによる分析法⁵⁾はあるが薄層クロマトグラフィーによる分離定性はまだ報告されていない。そこで今回著者らは農薬以外の有機水銀化合物をも含めて約10種類の有機水銀化合物の薄層クロマトグラフィーによる分析法を検討した結果につき報告する。吸着剤としてはシリカゲルを用いたが、Silica gel H (Merck), Silica gel G (Merck) および Silica gel (0.08 mm 以下, Merck) などにつき検討した結果、展開時間、および検出試薬としてジチゾンを使用することなどを考慮すると、Silica gel (0.08 mm 以下, Merck) を塩酸処理して精製したものに可溶性デンプ粉を固着剤としたプレートが最も適当であった。展開溶媒については、まづ Bartlett⁵⁾ がペーパークロマトグラフィーで使ったブタノール : エタノール : 28% アンモニア水 (8 : 1 : 3) の溶媒につき展開してみたが展開時間もかなりかかりしかも分離が不可能であったので、あらためてベンゼン、アセトン、メタノール、エタノール、クロロホルム、ジオキサン、石油ベンジンなどの各種を組合せた約20種類の溶媒系につき検討した結果、吸着剤としてデンプ粉20%含有のシリカゲル (S-St₂₀) に対してはベンゼン、デンプ粉5%含有のシリカゲル (S-St₅) に対してはベンゼン : 石油ベンジン (5 : 1) が比較的好結果をうる事ができた。これらの方法は有機水銀化合物の迅速な分離定性に有効であると思われる。

実験の部

1. 試料

試料として用いた有機水銀化合物は、Table I に示す10種類である。試料検液は0.2~0.3%のメタノールまたはジオキサン溶液とする。なお試料として用いた化合物のうち、PMA および EMP はエタノールより再結晶したものを、その他は工業品で約90%の純度のものを使用した。

2. 装置

薄層用ガラス板は10×20 cm, アプリケーターは林理化学製簡易型、展開器は13×23×6 cmの横型展開器⁶⁾を使用した。

3. プレート作製

Seiler⁷⁾の方法により塩酸処理して精製したシリカゲル (0.08 mm 以下, Merck) を200メッシュの篩でふるったものに特級可溶性デンプ粉を加えてプレートを作る。すなわちシリカゲル3.2gと可溶性デンプ粉0.8gを水9 ml 中でよく攪拌混合して10×20 cmの清浄なガラス板上に250μの厚さで薄層を作る (S-St₂₀)。同様にしてシリカゲル3.8gと可溶性デンプ粉0.2gおよび水9 ml とでS-St₅のプレートを作製する。いづれも少時風乾後、110°, 40分乾燥し、乾燥箱中で室温まで放冷する。

4. 試料の塗布

1.にしたがい調製した試料をキャピラリーでプレートの下端から2.5 cmの位置に約1 cm間隔で直径約1.5 mm (約2×10⁻⁴ ml) にスポットする。スポット後10分間風乾してから展開する。

* 東京都新宿区市ヶ谷船河原町1; 1, Funakawara-chō, Ichigaya, Shinjuku-ku, Tokyo.

Table I Organic Mercury Compounds

Compounds	Constitutional formula	Molecular weight	Solvent
1. Ethylmercuric urea (EMU)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{Hg}-\text{N}-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{H} \end{array} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	288.61	Methanol
2. Methoxyethylenemercuric chloride (MEMC)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{Hg}-\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	295.11	Dioxane
3. N-Tolylmercuric-p-toluene-sulfonanilide (TMTS)	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{Hg}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	537.61	Chloroform
4. Phenylmercuric acetate (PMA)	$\begin{array}{c} \text{HgO} \quad \text{CO} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	336.61	Dioxane
5. Ethylmercuric chloride (EMC)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{Hg}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	265.11	Dioxane
6. Phenylmercuric chloride (PMC)	$\begin{array}{c} \text{HgCl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	313.11	hot Dioxane
7. 2-Hydroxy-2'-phenylmercurioxi-3,5,6-3',5',6'-hexachlorodiphenyl-ethane (PMHC)		683.61	Dioxane
8. Ethylmercuric phosphate (EMP)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_2\text{HPO}_4$	555.22	Methanol
9. Sodium ethylmercurithiosalicylate* (SEMTS)		404.61	Methanol
10. Methylmercurithio acetamide* (MMTA)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{Hg}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	305.61	Methanol

* These compounds are not agricultural pesticides.

5. 展開溶媒, 展開

a) ベンゼン

b) ベンゼン : 石油ベンジン (5 : 1)

上記展開溶媒を 2. にのべた展開そう中に約 20 ml 入れ, 十分飽和後, 展開する。展開距離は 12 cm, 展開時間 (a), b) とともに約 15~17 分である。

6. 呈色試液

ジチゾン : 0.05 % クロロホルム溶液

硝酸銀 : 5 % 水溶液

ともに褐色びんにたくわえる。

7. 実験結果

(1) ベンゼンによる展開

展開溶媒としてベンゼンをもちい, 20 % 可溶性デンプン含有のシリカゲルプレート (S-St₂₀) により Table I にしめす 10 種類の有機水銀化合物を展開した結果は Fig. 1 にしめすとおりである。いづれもジチゾン試液により橙黄色に呈色し検出される。また MEMC, EMC, PMC などは硝酸銀試液を噴霧後, 日光または 4 線ラ

ンプ (2536 Å) に少時あてることにより検出される。ただし各検体は工業製品をそのまま使用するとかなり不純物を含んでいるので検出には注意が必要である。

Fig. 1 Thin-layer Chromatography of Organic Mercury Compounds.

(I) (II)
 Time : 17min. 16min.
 Length of run : 12cm. 12cm.
 Adsorbent : S-St₂₀. S-St₅.
 Solvent : Benzene. Benzene-Petr. benzin (5 : 1)
 Spraying agent : Dithizone. Dithizone.

(2) ベンゼン：石油ベンジンによる展開

(1)にしめしたごとく、ベンゼンのみでは、たとえば TMTS と PMA との分離が困難なのであらためてプレート条件および溶媒の検討をおこないプレートは可溶性デンプ粉5%含有のものがよくまた溶媒についてはベンゼンと石油ベンジンとの各種混合比の溶媒で分離を検討した結果、Fig. 2にしめすようにベンゼン：石油ベンジン (40 : 8) がもっとも分離能がすぐれていることがわかった。10種類の有機水銀化合物の分離状態をFig. 1-II

Fig. 2 Relationship of Rf-value and Developer in Thin-layer Chromatography

にしめした。

以上有機水銀化合物10種類につき薄層クロマトグラフィーによる分離を検討したが、今回の実験結果につき各化合物の構造とRf値との関係についてみると、Rf値は次の順序で大きくなっていることがわかる。すなわち $\text{CH}_3\text{-Hg-S-(MMTA)} < \text{C}_2\text{H}_5\text{-Hg-S-(SEMTS)} < \text{CH}_3\text{O-C}_2\text{H}_4\text{-Hg-(MEMC)} < \text{C}_2\text{H}_5\text{-Hg-(EMU, EMC, EMP)} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-(PMA, PMC, PMHC)} < \text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Hg-(TMTS)}$

この関係をFig. 3にしめす。そこで今後は、さらにこの同一グループに属する化合物相互の分離につき検討してゆくつもりである。

Fig. 3 Relationship of Rf-value and Chemical Structure of Organic Mercury Compounds.
 ----- Benzene-petr. benzin (5 : 1)
 ————— Benzene

文 献

- 1) J. Bäumlér, S. Rippstein : *Helv. Chim. Acta.*, **44**, 1162 (1961).
- 2) H. J. Petrowitz : *Chimiker-Ztg.*, **85**, 867 (1961).
- 3) R. Deters : *Ibid.*, **86**, 388 (1962).
- 4) 内山 充, 奥井誠一 : *食品衛生学雑誌*, **3**, 277 (1962).
- 5) J. N. Bartlett, G. W. Curtis : *Anal. Chem.*, **34**, 80 (1962).
- 6) 滝谷昭司, 深沢ミチ子, 長谷川齊 : *分析化学*, **12**, 1156 (1963).
- 7) H. M. Seiler : *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1939 (1960).